

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-20545

⑬ Int.Cl.

C 08 L 27/06
23/28

識別記号

LEQ
LCG

府内整理番号

7445-4 J
7107-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱可塑性ポリマーブレンド組成物

⑯ 特願 平1-129012

⑰ 出願 平1(1989)5月24日

優先権主張 ⑯ 1988年5月26日米国(US)⑯ 198902

⑱ 発明者 ナラサイアー アレ アメリカ合衆国, ルイジアナ 70816, ベイトン ルー
ジ, タータン ドライブ 4729⑲ 出願人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, アボ
ット ロード, ダウ センター 2030

⑳ 代理人 弁理士 青木 朗 外3名

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性ポリマーブレンド組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 50~75のK値を有する塩化ビニルポリマーを組成物の重量に対し70~95%bw (重量ペーセント) ; および (b) CPEの重量に対し43~50%bwの化学的に化合した塩素含量並びに0~10カロリー/gの融解熱を有する塩素化ポリエチレン (CPE) 樹脂を組成物の重量に対し5~30%bw含んでなる熱可塑性ポリマーブレンド組成物であって、前記CPE樹脂がエチレンのホモポリマー、エチレンポリマー、またはそれらの混合物より選ばれる高分子樹脂より製造され、前記高分子樹脂が0.935~0.965 g/cm³の密度および0.05~8 g/10分のメルトフローインデックスを有する組成物。

2. 塩化ビニルポリマー樹脂が55~65のK値を有するPVC樹脂である、請求項1記載の組成物。

3. 塩化ビニルポリマーの量が組成物の85~95

%bwである、請求項1記載の組成物。

4. エチレンポリマーが内部に重合したエチレンおよびそれと共重合した少なくとも1種の1-オレフィンモノマーをインターポリマーの重量に対し1~5%bw有するエチレンのインターポリマーである、請求項1、2または3記載の組成物。

5. 1-オレフィンモノマーが1-ブテンまたは1-オクテンより選ばれる、請求項4記載の組成物。

6. CPEが45~48%bwの化学的に化合した塩素含量を有し、5~25%bwの量で組成物中に存在する、前記請求項のいずれか記載の組成物。

7. ポリエチレンまたはエチレンポリマーのホモポリマーが120~600μmの粒度および粒子の60%bw以上が130~850μmのサイズを有する粒度分布を有する、前記請求項のいずれか記載の組成物。

8. (a) 10~25%bwの化学的に化合した塩素含量を有する部分的に塩素化したポリマーを与えるため粒状分散剤、界面活性剤およびエチレンのホ

モポリマー、エチレンポリマーあるいはそれらの混合物より選ばれる高分子樹脂の攪拌並びに加熱した水性懸濁液に一定流速で気体塩素を加え（この懸濁液は100℃の最初の塩素化温度から116℃～128℃の最終塩素化温度に加熱される）；および（b）ポリマーの43～50%bwの最終化学的化合塩素含量を与えるため最終塩素化に懸濁液の温度を保ちながら一定の流速で気体塩素流を続けることを含んでなる、CPE樹脂製造用の水性スラリー法。

9. 部分的に塩素化したポリマーがポリマーの15～20%bwの化学的に化合した塩素含量を有し、最終塩素含量がポリマーの45～48%bwである、請求項8記載の方法。

10. 気体塩素の流速が5～10kg/hrである、請求項8記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は良好な耐衝撃性および透明度を有する製品を製造するためポリ塩化ビニル（PVC）樹脂と混合することが適当な塩素化ポリエチレン

（CPE）樹脂の製造方法に関する。また本発明は前記CPE樹脂と塩化ビニルポリマー樹脂とのブレンドに関する。

McGinley（米国特許第3,356,634号）は、化粧ビニル床仕上材中の粒子あるいはチップの望ましくない変形または汚れを除くため高充填ビニルチップあるいは粒子に30～55%bw（重量パーセント）、好ましくは40～50%bwの塩素含量および700,000～5,000,000の高重量平均分子量を有するCPEの樹脂結合剤を5～35%bw混入した。またこのCPEは示差熱分析により測定したところ5～35パーセントの結晶度を有している。樹脂結合剤の残りは従来の塩化ビニルポリマーである。CPEを製造するために用いる塩素化温度は80℃～120℃である。

Freyら（米国特許第3,921,863号）は、塩化ビニルポリマーと高分子量の塩素化オレフィンポリマーとのブレンドを開示している。オレフィンポリマーは60℃～90℃の低温で実質上塩素化され、次いで110℃～150℃の温度において最終相で塩

素化される。

Freyら（米国特許第3,165,560号）は、90℃～100℃以上150℃以下の温度において水中で塩素化された高密度ポリエチレンが塩化ビニルポリマーと混合した場合すぐれた効果を生ずることを教示している。

日本公報J5 1143-053は、105℃～115℃の温度において水性乳濁液中で35%bwまでの塩素含量に高密度ポリエチレンを塩素化し、次いで90℃～105℃において50%bwまでの最終塩素含量が得られるまで塩素化することにより製造された結晶CPE樹脂と塩化ビニル樹脂のブレンドを開示している。

Chez Abstracts 14,909qは20～40%bw塩素を含むCPEとPVCのブレンドを開示している。CPEは90℃以下の温度において高密度ポリエチレンを塩素化することにより製造される。このブレンドは良好な透明度および衝撃強さを有すると言われる。

Eckardtら（米国特許第3,563,974号）は、30

～50%bwの塩素含量を有する高延伸性、非晶質生成物を得るために水性スラリー内でエチレンの直鎖ポリマーを塩素化する方法を開示している。その方法は所望の塩素含量がほぼ得られた後少なくとも130℃の温度で望む塩素含量の1～15%bw加えることが必要である。

Buschら（米国特許第4,562,224号）は、ポリ-N-ビニルビロリドンと疎水性珪酸の分散剤システムの存在下でのポリエチレンの塩素化を開示している。例1において、120℃の温度において塩素化を開始している。

McGinley（米国特許第3,401,129号）は床カバー製造における使用が適当な可塑化および高充填ビニル組成物を開示している。この組成物はビニルポリマー、充填剤、可塑剤および塩素化直鎖ポリエチレンを含んでなる。このCPEは35～55%bwの塩素含量および示差熱分析で測定したところ8～35パーセントの相対結晶度を有する。ポリエチレン出発物質の分子量は700,000～5,000,000である。ポリエチレンの塩素化は、ポリエチレン

のポンドあたり0.05~0.5ポンドの塩素添加の時間あたりの速度で80℃~120℃の温度において生ずる。

Frey (米国特許第3,006,889号) は、20~60%bwの塩素含量を有する塩素化ポリオレフィンと塩化ビニルポリマーのブレンドを開示している。塩素化ポリオレフィンの製造は開示されていない。

Reventasら (米国特許第3,338,852号) は高充填可塑化CPE/PVC床カバー組成物を開示している。このCPEは40以上70%bw未満の塩素含量を有し、1,000,000~5,000,000の分子量を有する高密度ポリエチレンより製造しなければならない。このCPEは非晶質であり、2段階、水性スラリー法で製造される。第1の段階において、ポリエチレンの結晶融点以下の温度で5~17%bwの塩素が加えられる。第2の段階において、135℃~145℃の温度において塩素化が続けれられる。

Holteら (米国特許第3,035,038号) は、100℃~150℃の温度において水および漆媒の混合物中

での高密度ポリエチレンの塩素化を開示している。それは過圧を好む。

CPE/PVCのブレンドは前記多くの文献に開示されているが、衝撃強さ、透明度および耐候性を改良することが望ましい。またこの改良を提供するCPE物質を入手することが望ましい。

本発明の1つの態様は、(a)粒状分散剤、界面活性剤およびポリエチレン樹脂の攪拌および加熱した水性懸濁液に気体塩素を加え(この樹脂は0.935~0.965g/cm³の密度および0.05~8g/minのメルトフローインデックスを有し、塩素は一定流速でおよびポリマーの10~25%bwの化学的に化合した塩素含量を有する部分的に塩素化したポリマーを与えるに十分な時間加えられ、懸濁液は約100℃の最初の塩素化温度から116℃~128℃の最終塩素化温度に加熱される)；(b)ポリマーの43~55%bw、好ましくは45~50%bwの最終化学的化合塩素含量を与えるため最終塩素化温度に懸濁液の温度を保ち一定流速で気体塩素を流し続ける、工程を含んでなるCPE樹脂を製造する

ための水性スラリー法である。

本発明の関連する態様は、(a)組成物重量に対し70~90%bwの、50~75のK値を有する塩化ビニルポリマー樹脂；および(b)前記のようにして製造された、組成物重量に対し5~30%bwのCPE樹脂、を含んでなる熱可塑性ポリマーブレンド組成物である。このCPE樹脂はCPEポリマーの総重量に対し43~55%bwの化学的に化合した塩素含量および0~10カロリー/gの融解熱を有する。これは0.935~0.965g/cm³の密度および0.05~8g/minのメルトフローインデックスを有するポリエチレン樹脂より製造される。

本発明の熱可塑性ポリマーブレンド組成物は適当には組成物の総重量に対し70~95%bwの、50~75のK値を有する塩化ビニルポリマー樹脂を含む。塩化ビニルポリマー樹脂の量は、組成物の総重量に対し75~95、好ましくは80~95、より好ましくは85~95%bwである。K値は有利には55~65、好ましくは55~60である。

K値が約50以下になった場合、組成物は実際

の使用には脆すぎると考えられる。K値が約80以上の場合、組成物は55~60のK値を有する樹脂とくらべ粘度が高いので加工性に欠けると考えられる。

塩化ビニルポリマー、PVCは好ましいが、適当な結果は塩化ビニルおよびそれと共重合性の1種以上のモノマーとのコポリマーで得られる。適当なコモノマーの例は、オレフィン、例えばエチレンあるいはプロピレン；2~20、好ましくは2~4個の炭素原子を有する直鎖あるいは分枝鎖カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルアセテート、プロピオネート、ブチレート、2-エチルヘキサノエート、あるいはステアレート；ハロゲン化ビニル、例えば弗化ビニル、塩化ビニルあるいは臭化ビニル；ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル；ビニルビリジン；不飽和酸、例えばマレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸、並びに1~10個の炭素原子を有するモノあるいはジアルコールとのそれらのモノあるいはジエステル；マレイン酸無水物およびマレイ

ン酸アミドを含む。これらのモノマーの混合物も用いてよい。

熱可塑性ポリマーブレンド組成物はCPEポリマーの重量に対し43~55%bwの化学的に化合した塩素含量を有するCPE樹脂を5~30%bw含む。またCPE樹脂は0~10カロリー/gの融解熱を有する。これは0.935~0.965g/cm³の密度および0.05~8g/10分のメルトフローインデックスを有するポリエチレン樹脂より製造される。CPEの量は好ましくはブレンド組成物の5~25、より好ましくは15~20、最も好ましくは5~15%bwである。化学的に化合した塩素含量は最も好ましくはポリマーの45~48%bwである。

ポリエチレン樹脂(ホモポリマー)は適当には、120~600μの重量ベース中央粒度、粒子の60%bw以上が130~850μの粒度を有する重量ベース粒度分布、および0.26~0.56g/cm³の嵩密度を有する。ポリエチレンは望ましくは、0.958~0.965g/cm³の密度を有する。重量ベース中央粒度は好ましくは120~450μである。重量ベース

粒度分布は好ましくは粒子の60%bw以上が130~500μ、より好ましくは130~425μのサイズを有することが好ましい。

「エチレンポリマー」とは、内部に重合したエチレンおよび少なくとも1種のそれと共に重合性の1-オレフィンモノマーを有するエチレンのインターポリマーを意味する。1-オレフィンモノマーの総量はインターポリマーの重量に対し適当には1~5%bw、好ましくは1.2~3.5%bwである。この総量は1種以上の1-オレフィンモノマーを含んでもよい。適当な1-オレフィンモノマーは1-ブテンおよび1-オクテンを含む。

本発明の目的に対し適当なエチレンポリマー樹脂は、望ましくは4つの条件をみたす。1つの条件は120~600μ、好ましくは120~450μの重量ベース中央粒度である。第2の条件は粒子の約60%bw以上が130~850μ、好ましくは130~500μ、より好ましくは130~425μのサイズを有する重量ベース粒度分布である。第3の条件は0.25~0.60g/cm³の嵩密度である。第4の条件は

0.935~0.950g/cm³の密度である。

前記条件をみたすポリエチレン樹脂およびエチレンポリマー樹脂は有利には遷移金属含有触媒および少なくとも1種の助触媒あるいは活性化剤の存在下チーグラー重合の条件下で製造される。米国特許第4,526,943号(Fuentes Jr.ら)は重合方法を開示している。

遷移金属含有触媒は適当には米国特許第4,544,647号(Fuentes Jr.ら)または米国特許第4,456,547号(Fuentes Jr.)に従い製造される。遷移金属含有触媒は有利には米国特許第4,661,465号(Fuentes Jr.ら)に従い製造される。

本発明の熱可塑性ポリマーブレンドは、約1.3mmの有効な厚さを有する製品に加工した場合、樹脂成分としてPVCで加工した製品より得られる透明度の85~99パーセントの透明度を有する(ASTM D 1003-61)。

この同じ製品は、ASTM D 3029-82(方法G)に従う衝撃テストを行った場合、PVCのみで得られる値より適当には少なくとも30、好ましく

は少なくとも40、より好ましくは少なくとも50パーセント大きい平均破壊エネルギー値(J)を有する。

本発明のCPE樹脂は適当には2段階方法で製造される。第1段階において、ポリマーの10~25%bw、好ましくは15~20%bwの塩素含量を得るため一定速度で気体塩素を加えながらポリエチレン出発物質、分散剤、例えばタルクおよび界面活性剤の懸濁液を約100℃の最初の温度から116℃~128℃の最終温度に搅拌しながら加熱する。116℃未満の最終温度では融解熱(H_f)は許容されないレベルに増加し、反応器内の圧力は安全操作限界に達しあるいは越え、反応は不経済な遅い速度で進行する。128℃以上の最終温度では、伝熱問題がおこり、CPE粒子はとても軟かくなり互いに粘着する。気体塩素の添加速度は適当には5~10、好ましくは5.5~8、より好ましくは6.0~7、最も好ましくは約6.5kg/hrである。5以下10kg/hr以上の塩素添加速度は問題がある。5kg/hr以下では反応時間が経済的に実用的

でなく、樹脂粒子は大きな塊りに凝集してしまう。10 kg/hr以上では、反応器内の圧力が安全操作限界を越える。第2段階において、気体塩素を同じ一定速度で続け、43~50%bwの最終塩素含量が得られるまで温度を最終塩素化温度に保つ。最終塩素含量は好ましくはポリマーの45~48%bwである。ポリマーの43%bw未満の塩素含量は透明度が低下し、ポリマーの50%bw以上はPVCと同様の脆性および望ましくない低い衝撃強さを示す。

この熱可塑性ポリマーブレンド組成物は、公知の加工助剤、例えば熱あるいは光安定剤、UV吸収剤、色素、顔料および帯電防止剤も含んでよい。

熱あるいは光安定剤として用いるに適当な錫化合物は、アルキル基内に1~10個の炭素原子を有するモノあるいはジアルキル錫化合物を含み、錫の残りの原子価は酸素あるいは硫黄原子またはその両方あるいは酸素または硫黄を含む基によりみたされている。ジブチル錫ビスチオグリコール酸オクチルエステルが適当な化合物の例である。鉛化合物、例えば有機酸、例えば脂肪族カルボ

ン酸あるいはヒドロキシカルボン酸との、並びに鉛酸との塩も熱あるいは光安定剤として機能する。他の適当な安定剤はアルカリ土類金属並びに亜鉛、バリウム、およびカドミウムと脂肪族カルボン酸あるいはヒドロキシカルボン酸の塩、例えば公知のバリウム/カドミウムラウレート、アミノークロトン酸エステル、ウレア並びにチオウレア誘導体、例えばモノフェニルウレア並びにジフェニルチオウレアを含む。アルファーフェニルインドール並びにエポキシド、例えばエポキシ化大豆油も安定剤として機能する。

安定剤は好ましくは総混合物重量に対し0.2~5%bwの量で加えられる。また抗酸化剤、例えばビスフェノールAまたはアルキル置換ヒドロキシル化合物と共に混合物中に用いてよい。

典型的な紫外線安定剤はベンゾフェノンあるいはベンゾトリアゾール誘導体、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-ベンゾトリアゾールまたは2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェノール)-5-

—クロロベンゾトリアゾールを含む。

典型的な滑剤は1種以上の高級脂肪族カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸並びにそれらのエステルおよびアミド、例えばステアリン酸、グリセリンモノオレエート、ビスステアリルあるいはビス-バルミトイルエチレンジアミン；10個以上の炭素原子を有する脂肪アルコール、並びにそのエーテル；低分子量ポリオレフィン；および硬質パラフィンを含む。滑剤は有利には総混合物重量に対し0.1~6%bwの量で用いられる。

適当な顔料は二酸化チタンおよび硫酸バリウムを含む。他の熱耐性天然並びに有機顔料も用いてよい。

熱可塑性ポリマーブレンド組成物は、塩素化ポリエチレンの比によって、港材、ブレート、シート、射出成形部品および他の成形品製造用に用いてよい。その微粒子の均質性のため、ここで記載したようにして製造したCPEは乾燥混合法により容易に加工される。可塑化状態での成分の混合は不要である。このブレンドは良好な透明度およ

び耐衝撃性が必要な場合に用いられる。

以下の例は本発明を説明するものであり、その範囲を限定するものではない。すべての部およびパーセントは示すもの以外重量に対する。

塩素化ポリエチレン (CPE) の製造

155 lの塩素化容器に高密度ポリエチレン9 kg、水85.9 kg、界面活性剤2.5 mlおよびタルク100 gを攪拌しながら加え、同時に容器から空気を除去する。このポリエチレンは0.2 g/10分のメルトインデックス (ASTM D-1238、条件E)、示差走査熱量計で測定したところ43カロリー/gの融解熱、および137°Cの最大融点を有する。界面活性剤は商品名T-det N-9.5としてThompson Hayward Chemical Companyより市販入手可能なエトキシ化ノニルフェノール(9.5モル酸化エチレン)である。この懸濁液を100°Cに加熱し、攪拌しながら6.54 kg/hrの速度で気体塩素4.55 kgを加え始める。攪拌および気体塩素の添加の間、温度は1.9°C/minの速度で100°Cから122°Cに上昇し、20%bwの塩素含量に達するまで122°Cに

保つ。最初の段階の塩素化の間、水2kg中のタルク100gの懸濁液を、粒度を調節するため温度が115℃になら塩素容器に注入する。第2段階の塩素化において、望む最終塩素含量が得られるまで反応温度を122℃に保つ。

反応混合物が90℃に冷却後、洗浄タンク内で数回热水洗することによりCPEを残留塩酸より分離する。酸を含まない湿CPEを通過し、生成物中の水分含量が0.2パーセント未満になるまで液体ベッド乾燥器内で60℃～70℃の温度で乾燥する。第2段階塩素化工程で加える塩素のレベルおよび塩素化温度を調節することにより、30～50パーセントの塩素含量並びに0～9カロリー/gの融解熱を有する種々のCPEが表IおよびIIに示したように得られる。表IおよびIIに示した透明度および衝撃強さ用のサンプルを製造するため以下の組成を用いる。

PVC¹ : 100部
CPE : PVC 100部あたり(phr) 5～10部
熱安定剤² : 2.5 phr

滑剤³ : 1.5 phr

加工助剤⁴ : 1.5 phr

UV安定剤⁵ : 0.3 phr

¹ 商品名2066としてGeorgia Gulfより市販入手可能なおよび55のK値を有する樹脂

² 商品名T-133としてM & T Chemicalより市販入手可能なブチル錠メルカプチド

³ 商品名Lexol HOB 7111としてHenkelより市販入手可能な混合グリセロールエスチルのブレンド

⁴ 商品名Paraloid K-175としてRohm & Haasより市販入手可能なポリメチルメタクリレート加工助剤

⁵ 商品名TINUVIN 328としてCiba-Geigyより市販入手可能なベンゾトリアゾールUV安定剤

この組成に従って製造したブレンドを180℃の温度で加熱した2本ロールミル上で5分間圧延する。厚さ1.3mmを有するプレートをこのロールミルから粗シートに成形する。成形したプレートをHunterlab D-25-6 热量計による (ASTM D-

1003-61テスト法) 曇り度および透明度の測定用に用いる。パーセントを表IおよびIIに示す。同じシートを平均破壊エネルギーを測定するため用いる (ASTM D-3029-82テスト法)。このエネルギーを表IおよびIIに示す。

表 I

透明度および平均破壊エネルギーに対する塩素レベルの効果⁶

CPE・ 塩素レベル (%)	PVC中 のCPE の量(phr)	透 明 度		平均破壊 エネルギー (ジュール)
		曇り度 (%)	透過率 (%)	
30	5	23.5	80.5	18.5
	10	51.0	71.5	20.8
35	5	16.5	84.3	18.5
	10	35.0	75.3	19.6
40	5	13.0	84.9	18.5
	10	35.0	77.4	19.6
42	5	12.0	85.9	18.5
	10	24.0	81.2	18.5
46	5	8.0	89.5	18.5
	10	13.0	87.6	18.5
47	5	7.0	89.5	18.5
	10	13.0	87.6	18.5
48	5	5.0	90.0	18.5
	10	6.5	89.2	18.5
49	5	4.5	90.4	18.5
	10	5.5	90.6	18.5
50	5	4.5	90.7	18.5
	10	5.5	90.4	18.5
未改質PVC	0	4.5	91.0	11.6